

【序】酸やアルコールの OH 伸縮振動では、ポテンシャル関数の非調和性及び双極子モーメント関数(DMF)の非線形性が大きい。そのため、通常の振動基底状態( $\nu=0$ )から $\nu=1$ への遷移である基音吸収の他に、 $\nu \geq 2$ への遷移である倍音吸収がわずかに起こる。基音では吸収強度は OH の置換基の電子吸引性の違いを強く反映したものとなる。一方、倍音の吸収強度は DMF が分子依存性の大きい関数であるにも関わらず、分子依存性が小さいことが知られ、”Universal Intensity Concept<sup>[1]</sup>”と呼ばれている。本研究では、AIM(Atoms in Molecules)法<sup>[2]</sup>を用いて振動に伴う電荷分布の変化を調べ、吸収強度の分子依存性を決めている DMF の解析を行った。

【理論】核間距離が  $R$  のときの、AIM 法によって決定される原子  $\alpha$  の空間領域を  $V_\alpha(R)$ 、核  $\alpha$  から電子への位置ベクトルを  $\mathbf{r}_\alpha$  とすると双極子モーメント  $\bar{\mu}$  は、

$$\bar{\mu} = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}(R)} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}(R)} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r}) \mathbf{R}_{\alpha} - \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}(R)} \mathbf{r}_{\alpha} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r} \equiv \bar{\mu}_q + \bar{\mu}_m \quad (1)$$

のように charge の寄与  $\bar{\mu}_q$  と atomic dipole の寄与  $\bar{\mu}_m$  に分けられる。 $\bar{\mu}_q$  は原子の持つ電荷を原子核上の点電荷とした寄与であり、 $\bar{\mu}_m$  は各原子核の周りの電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の重心が、その非対称性によって  $\mathbf{R}_{\alpha}$  からずれることを表現する。これまで、OH 伸縮振動の倍音吸収強度の議論には、DMF の核間距離の変位  $\Delta R$  に関する 1 次微分と 2 次微分の違いが重要で、1 次微分の分子依存性は  $\mu_q$  に、2 次微分の分子依存性は O 原子の atomic dipole  $\mu_{m,O}$  の違いによることを明らかにしてきた。この結果を解釈するには、まず  $\mu_q$  に含まれる AIM 電荷  $q_{\alpha}(R)$  の振舞いを理解する必要がある。いま、O 原子の AIM 電荷  $q_O(R)$  の一次微分を考えると、

$$\frac{dq_O(R)}{dR} = -\frac{d}{dR} \int_{V_O(R)} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r} = -\int_{V_O(R)} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, R)}{\partial R} d\mathbf{r} - \int_{S_O(R)} \rho(\mathbf{r}, R) \frac{d\mathbf{r}_s(R)}{dR} \cdot \mathbf{n} ds \quad (2)$$

のように、 $R$  の変化に起因して生じる、第一項の「 $\rho(\mathbf{r})$  の変化」と第二項の「原子境界の変化」による 2 つの寄与を考える必要がある。ここで、 $S_O(R)$  は  $V_O(R)$  の表面、 $\mathbf{r}_s(R)$  は  $S_O(R)$  上の点の座標、 $\mathbf{n}$  は  $S_O(R)$  上の単位法線ベクトル、 $ds$  は面積素である。 $dq_{\alpha}/dR$  と  $d\mu_{m,\alpha}/dR$  に対し、この 2 つの寄与を計算するためのプログラムを PROAIMV<sup>[3]</sup>を元に作成し、置換基依存性を調べた。

【計算方法】*tert*-ブチルアルコール(TB)、メタノール(ME)、酢酸(AA)、硝酸(NA)について、B3LYP/6-311++G(3d,3p)レベルで分子の構造最適化を行ったのち、OH の結合距離のみを変化させ、ポテンシャル関数及び DMF  $\bar{\mu}$  を得た。振動の波動関数はローカルモード描像のもと、1次元の振動運動の Schrödinger 方程式をグリッド法により解いて求めた。

【結果・考察】図 1 に ME と NA の  $dq_O/dR$  への「 $\rho$  の変化」及び「境界の変化」による寄与を  $\Delta R$  の関数として示した。この 2 つの寄与を足したものが  $dq_O/dR (> 0)$  であり、常に NA の方が小さい。すなわち、結合を伸ばすと O 原子から H 原子に電子が移動するが、その移動量は NA の方が小さい。これは、置換基の電子吸引性の大きな NA の方が強く H 原子の電子を引きつけているためと考えられる。また、寄与の絶対値が大きいのは「 $\rho$  の変化」の寄与

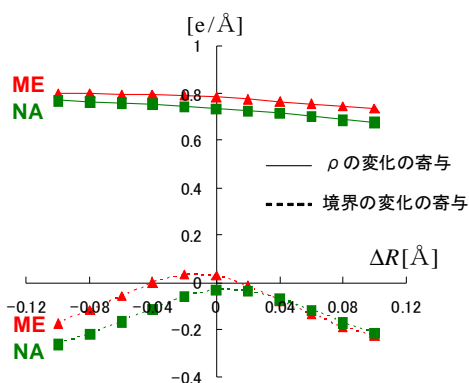


図1  $dq_0/dR$  への  $\rho$  及び境界の変化の寄与

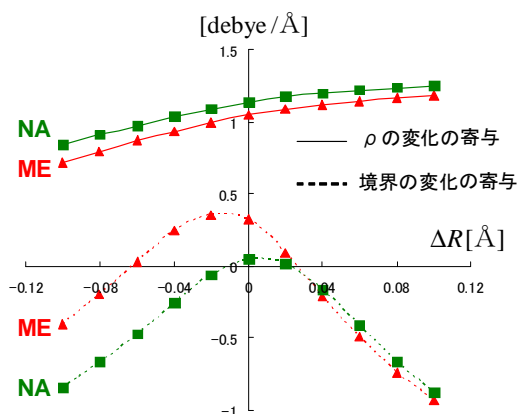


図2  $d\mu_{m,O}/dR$  への  $\rho$  及び境界の変化の寄与

の位置  $\mathbf{r}_s$  についても、 $R$  に依存するのは主に  $O$  と  $H$  原子の境界であり、 $O$  原子と置換基との間の境界の変化は小さいことが分かる。 $R$  を伸ばしたとき、bcp(bond critical point : 境界と結合軸の交点)に近い部分では  $(d\mathbf{r}_s/dR) \cdot \mathbf{n} > 0$  (境界が  $O$  原子核から遠ざかる。 $\mathbf{n}$  は  $H$  原子側を正にとった) であるが、bcp から離れた部分では逆に  $(d\mathbf{r}_s/dR) \cdot \mathbf{n} < 0$  (境界が  $O$  原子核に近づく) であることが分かる。ほとんどの  $\Delta R$  で「境界の変化」の寄与が負であるのは bcp に近い領域ほど  $\rho$  が大きいためと考えられる。当日の発表では「境界の変化」の寄与の被積分関数の  $R$  依存性及び分子依存性に注目し、図 1、2 についてより詳細な議論を行う。

であるが、その分子依存性は小さい。逆に「境界の変化」の寄与は絶対値は小さいが、 $\Delta R < 0$  において分子依存性が大きく、この寄与が  $q_0$  の 2 次微分の分子依存性を決めていることが分かった。図 1 と似た振舞いは図 2 の  $d\mu_{m,O}/dR$  への「 $\rho$  の変化」の寄与と「境界の変化」の寄与にも見られており、 $\mu_{m,O}$  においても 2 次微分の分子依存性は「境界の変化」の寄与の違いによることが分かる。この図 1 と 2 の類似性は、 $OH$  の振動によって起こる電荷の移動がほぼ  $O$  と  $H$  原子の間だけで起こっており、特に  $O$  原子の  $z > 0$  側( $O$  原子核を原点としている)での「 $\rho$  の変化」及び「境界の変化」の寄与が大きいためと考えられる。 $d\mu_{m,O}/dR$  は  $dq_0/dR$  の被積分関数に  $O$  原子核からの位置ベクトル  $\mathbf{r}_O$  を掛けて体積積分した量であるため、もし  $O$  原子の  $z < 0$  側での  $\rho$  の変化が大きければ、 $d\mu_{m,O}/dR < 0$  となるはずである。

図 3 に  $\Delta R = -0.1, +0.1 \text{ \AA}$  のときの ME と NA の原子の境界を示した。この図から、境界

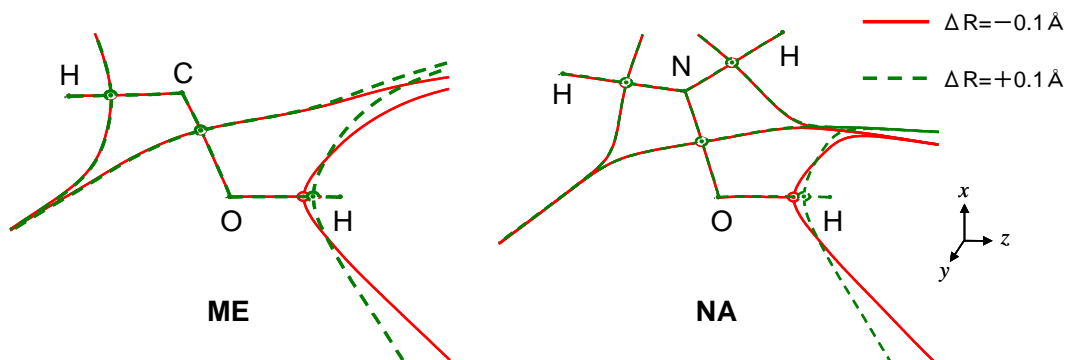


図3  $\Delta R = -0.1, +0.1 \text{ \AA}$  における、ME と NA の原子の境界と結合軸(Cs 面上)

[1]M.S.Burberly *et al. J.Chem.Phys.*71,4768(1979)

[2]R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, 1990.

[3]R. F. W. Bader, AIMPAC (<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/>)